UEBER

eine neue mit der Terpenylsäure isomere Säure.

Versuche über die Einwirkung von Ketonen auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

ADOLF ZANNER

aus Limburg a. d. Lahn.

LIMBURG a. d. LAHN
GEBRÜDER GOERLACH.
1886.

UEBER

eine neue mit der Terpenylsäure isomere Säure.

Versuche über die Einwirkung von Ketonen auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

ADOLF ZANNER

aus Limburg a. d. Lahn.

LIMBURG a. d. LAHN
GEBRÜDER GOERLACH.
1886.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg, auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt.

Ich spreche hiermit meinem hochverehrten Lehrer für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden Dank aus.

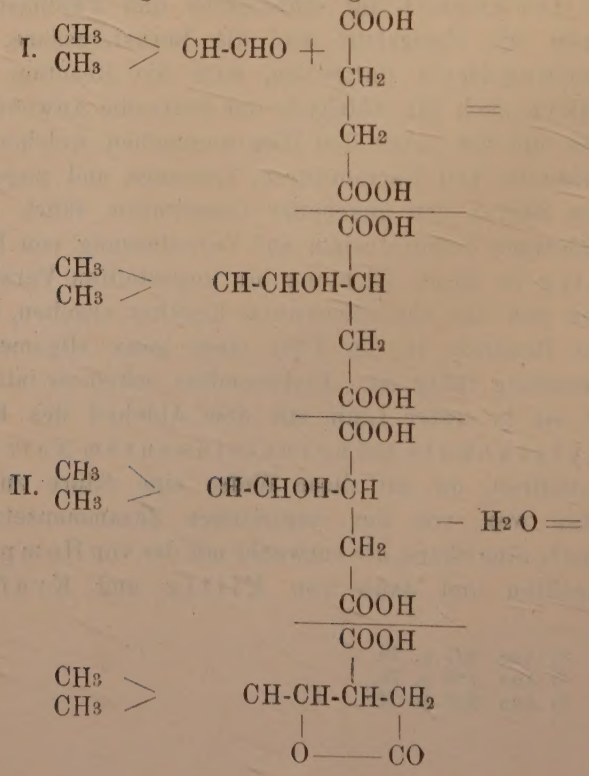
Ueber eine neue mit der Terpenylsäure isomere Säure.

In seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Oenanthol auf einbasische und zweibasische Säuren, die Essigsäure und die Bernsteinsäure, hat Schneegans[1]) dargethan, dass die Reaction von Perkin auch für Aldehyde der Fettreihe Anwendung findet und hat damit den Weg angegeben, welcher zur Gewinnung von Lactonsäuren, Lactonen und ungesättigten Säuren von gegebener Constitution führt. Die im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung von Prof. Fittig in dieser Richtung hin angestellten Versuche haben nun das bemerkenswerte Resultat ergeben, dass diese Reaction in der That einer ganz allgemeinen Anwendung fähig ist. Insbesonders schien es interessant, sie in erster Linie mit dem Aldehyd des Isobutylalkohols und bernsteinsaurem Natrium zu studiren, da auf diese Weise eine Säure zu erwarten war, von der empirischen Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$, eine Säure, die entweder mit der von Hempel[2]) entdeckten und dann von Fittig und Krafft[3])

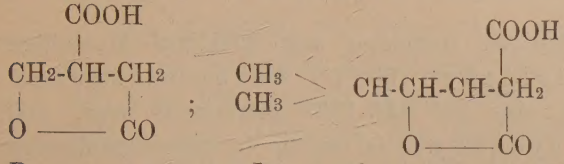
[1]) Ann. 227 p. 79.
[2]) Ann. 180 p. 78.
[3]) Ann. 208 p. 72.

weiter untersuchten Terpenylsäure identisch oder derselben isomer sein musste.

Nach den von mir angestellten Versuchen verhält sich das Isobutylaldehyd ganz wie Oenanthol und Benzaldehyd. Beim Erhitzen mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid liefert es eine mit der Terpenylsäure isomere Säure, deren Bildung sich so erklären lässt, dass zunächst Condensation zwischen dem bernsteinsauren Salze und dem Isobutylaldehyd nach Art der Wurtz'schen Aldolbildung stattfindet, dann erst durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid sich Wasser abspaltet und die Lactonsäure gebildet wird, gemäss nachfolgenden Gleichungen:



Da diese Säure sich von der Paraconsäure durch Substitution eines Wasserstoffatomes durch die Isopropylgruppe ableiten lässt, so wollen wir sie als Isopropylparaconsäure bezeichnen:



Paraconsäure; Isopropylparaconsäure.

Die mit der Isopropylparaconsäure angestellten Versuche haben, das wollen wir gleich vorausschicken, keine Anhaltspunkte ergeben, dass sie mit der Terpenylsäure indentisch ist

Eine Synthese der Terpenylsäure war demgemäss missglückt. Dagegen enthalten unsere Untersuchungen, abgesehen davon, dass sie einen wesentlichen Beitrag zur Perkin'schen Reaction liefern, doch wenigstens den speciellen Nachweis, dass die Terpenylsäure nicht obige Structur haben kann.

Darstellung der Isopropylparaconsäure.

Ein inniges Gemenge von gleichen Molecülen Isobutylaldehyd (60-64°), bernsteinsaurem Natrium, das bei 140-150° getrocknet war, und Essigsäureanhydrid wurde in zugeschmolzenen Röhren ca. 40 Stunden auf 110-120° erhitzt.

Die anfangs zur Gewinnung der Säure angestellten Versuche wurden bei der Temperatur des siedenden Wassers ausgeführt; da aber die Ausbeute auf diese Weise derjenigen bei 110-120° nachsteht, wurde in der Folge sämmtliches Material bei letzterer Temperatur dargestellt.

Die Röhren lassen beim Oeffnen einen nicht unbedeutenden Druck erkennen. Der Röhreninhalt ist stets braun gefärbt und ganz fest geworden. Derselbe wird in siedendem Wasser aufgenommen und durch Destillation zunächst von überschüssigem Aldehyd und einem Teile der Essigsäure befreit. Das von den Harzmassen durch Filtration getrennte und rotgelb gefärbte Reactionsproduct wird sodann mit Salzsäure versetzt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels gebliebene flüssige Rückstand ist zur vollständigen Entfernung der Essigsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers längere Zeit auf das Wasserbad zu stellen, bis schliesslich eine feste, gelbe Masse zurückbleibt, die neben der neuen Säure noch Bernsteinsäure enthält. Durch Behandeln mit Chloroform lassen sich die beiden Säuren am besten von einander trennen; in das Chloroform geht die Lactonsäure leicht hinein, während die Bernsteinsäure davon nicht aufgenommen wird. Beim

freiwilligen Verdunsten des Chloroforms erhält man die Lactonsäure als eine homogene Masse, die durch concentrische Nadeln gleichsam in Polygone eingeteilt ist.

Zur Reinigung der rohen Säure wird dieselbe am besten aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Es bildet sich beim Erkalten ein Magma von Krystallblättchen, welche nach Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit wenig Benzol schwachgelb gefärbt zurückbleiben. Durch nochmalige Krystallisation wird sie in schneeweissen Blättchen erhalten, die constant bei 68—69° schmelzen.

Die Analyse ergab für diese Säure die Formel $C_8 H_{12} O_4$:

I. 0,2331 g der bei 40—50° getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4745 CO_2 und 0,1440 H_2O

II. 0,2583 g Substanz gaben 0,5236 CO_2 und 0,1659 H_2O

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_8 H_{12} O_4$	I	II
C	55,81	55,52	55,28
H	6,98	6,86	7,13

Die reine Säure löst sich in Wasser leicht, wird jedoch erst nach vollständigem Verdunsten des Wassers unter dem Exsiccator wieder fest und bleibt dann in feinen weissen Nadeln zurück, welche bei Zusatz von nur sehr wenig Wasser sofort ölig werden.

Von Aether und Chloroform wird sie leicht aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten der Lösungsmittel in der oben angegebenen charakteristischen Form zurück. In Schwefelkohlenstoff löst sie sich sehr schwer und fällt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Sie ist unlöslich in Ligroin.

Lactonsaure Salze
$C_8 H_{11} O_4 M$

Isopropylparaconsaures Baryum.

Eine kaltgesättigte Lösung der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurem Baryum bis zur neutralen Reaction geschüttelt. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisirten im Exsiccator farblose tafelförmige an ihrer Basis verwachsene Krystalle, die fest an den Wandungen des Gefässes adhärirten und nur schwierig loszulösen waren.

Ihre Untersuchung ergab die Formel $(C_8 H_{11} O_4)_2 Ba + 3 H_2 O$.

0,3098 des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0306 $H_2 O$ und lieferten 0,135 $Ba SO_4$

Berechnet für: $(C_8 H_{11} O_4) Ba + 3 H_2 O$		Gefunden:
Ba	28,60	28,42
$3 H_2 O$	10,13	9,88

Isopropylparaconsaures Calcium.

Das Salz wurde durch Neutralisation der Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium in der Kälte und Eindampfen des Filtrates erhalten. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt im Exsiccator in farblosen concentrischen Nadeln.

0,241 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0211 H_2O und gaben 0,0777 $CaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$	
Ca 10,47	10,39
$2H_2O$ 8,61	8,75

Isopropylparaconsaures Silber.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure wurde mit salpetersaurem Silber versetzt. Es schied sich ein weisser flockiger Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen in siedendem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten krystallisirte das Salz in Form schneeweisser Nadeln, die keine Empfindlichkeit gegen Licht zeigten.

Die Analyse des bei 80—90° getrockneten Salzes ergab die Formel $C_8H_{11}O_4Ag$.

I. 0,2231 g hinterliessen 0,0863 Ag. II. 0,1805 g lieferten 0,2301 CO_2 und 0,0657 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_{11}O_4Ag$.	
C 34,41	34,76
H 3,94	4,01
Ag 38,71	38,68

Oxysaure Salze
$C_8 H_{12} O_5 M_2$.

Beim Kochen mit Basen liefert die Isopropylparaconsäure die Salze der zweibasischen Oxysäure, welche in entsprechender Weise Isopropylitamalsäure zu nennen ist.

Isopropylitamalsaures Baryum.

Das Salz bildet sich beim Kochen der wässrigen Säurelösung mit klarem Barytwasser. Nach dem Ausfällen des überflüssigen Hydroxydes mit Kohlensäure schieden sich beim Einengen der abfiltrirten Lösung auf dem Wasserbade kleine Nadeln ab, die sich in der Kälte wieder lösten.

Das Salz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Unter dem Exsiccator wurde eine Menge kleiner weisser Prismen erhalten, die zum Teil an der Wand des Gefässes sehr fest hafteten.

0,2270 des in der Kälte krystallisirten Salzes, das an der Luft getrocknet war, verloren bei 130° 0,0217 H_2O und gaben 0,1475 $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_8 H_{12} O_5 Ba$		Gefunden:
Ba	42,15	42,25
$2 H_2 O$	9,97	9,56

Isopropylitamalsaures Silber.

Dieses Silbersalz fiel auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der heissen Lösung des Baryumsalzes als weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich rasch zu Boden setzte. Derselbe wurde abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Es ist in kochendem Wasser fast unlöslich, während Wasser von 40—50° nicht unbeträchtliche Mengen davon löst.

Gegen Licht ist es ziemlich empfindlich.

I. 0,1810 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0969 Ag.

II. 0,213 g lieferten verbrannt 0,1877 CO_2 und 0,0576 H_2O.

	Berechnet für: $C_8H_{12}O_5Ag_2$	Gefunden:
C	23,76	23,92
H	2,97	2,99
Ag	53,46	53,53

Versuche, die freie Oxysäure darzustellen, misslangen. Wird nämlich die Lösung des Baryumsalzes unter Abkühlung mit einer unzureichenden Menge Salzsäure versetzt, mit Aether extrahirt und dieser verdunstet, so bleibt nur die Lactonsäure zurück.

Trockene Destillation der Isopropylparaconsäure.

Wird die aus Benzol umkrystallisirte und unter dem Exsiccator gut getrocknete Säure in einem Destillirkörbchen erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einer schwachgelb gefärbten Flüssigkeit und entwickelt bei gesteigerter Temperatur stürmisch Kohlensäure.

Es destillirt zwischen 220—250° ein dunkelgelb gefärbtes nicht erstarrendes Oel über, das aus Körpern saurer und neutraler Natur besteht. Zu deren Trennung wird das Destillat mit dem 4—5 fachen Volumen Wasser, sodann mit kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und direct mit Aether ausgeschüttelt.

Der neutrale Körper bleibt nach Abdestilliren des Aethers als schwachbraunes Oel in relativ sehr geringer Menge zurück, das beim Kochen mit Barytwasser zum grössten Teil in Lösung geht. Der nicht lösliche Rest scheidet sich anfangs als rotes auf der Oberfläche schwimmendes Oel ab, das rasch verharzt; dadurch wird die Lösung farblos. Nach Ausziehen des Filtrates mit Aether und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wird die Lösung zur Trockene eingedampft. Es hinterbleibt ein gummiartiges etwas gelb gefärbtes Salz, das sich in heissem absolutem Alkohol leicht löst. Nach Verdunsten des Alkohols unter dem Exsiccator wurde das Salz analysirt und ergab die Zusammensetzung des oxyheptylsauren Baryums $(C_7 H_{13} O_3)_2 Ba$ woraus folgt, dass der neutrale Körper, aus welchem es gebildet ist, das Lacton $C_7 H_{12} O_2$ war.

0,2692 g lieferten 0,1465 Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:
	$(C_7 H_{13} O_3)_2 Ba$	
Ba	32,08	31,99

Die bei der Destillation entstandene Säure, welche nun als Natriumsalz vorhanden ist, wird durch verdünnte Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen destillirt, wobei sie als farbloses Oel leicht übergeht, während noch etwas unveränderte Lactonsäure zurückbleibt. Abgehoben und mit etwas Chlorcalcium entwässert, zeigt sie den constanten Siedepunkt 217° (Quecksilber ganz im Dampf). Die empirische Zusammensetzung der bei 217° destillirten Säure ist $C_7 H_{12} O_2$.

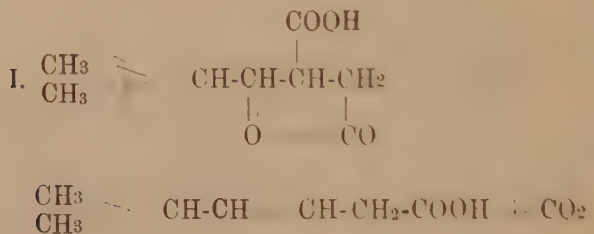
0,2080 g gaben 0,4996 CO_2 und 0,1736 $H_2 O$.

Berechnet für:		Gefunden:
	$C_7 H_{12} O_2$	
C	65,62	65,66
H	9,38	9,54

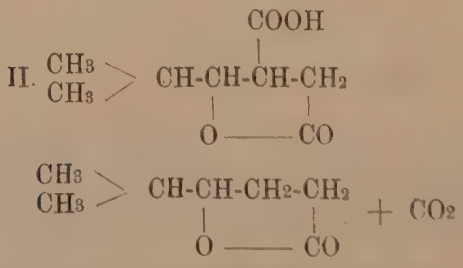
Bei gewöhnlicher Temperatur stellt sie ein farbloses Oel dar, das auch bei — 20° nicht fest wurde. Leichter als Wasser löst sie sich in etwa 110 Teilen desselben. In heissem Wasser ist sie viel leichter löslich.

Mit den Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig und zwar unverändert. Wird sie jedoch bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure der Destillation unterworfen, so geht sie leicht in das ihr isomere Lacton über.

Bei der Destillation der Isopropylparaconsäure tritt also derselbe Prozess ein, der bei anderen Lactonsäuren schon so häufig Gegenstand der Beobachtung war. Wie die Phenylparaconsäure und die Hexylparaconsäure geht sie unter Entwickelung von Kohlensäure in die entsprechende ungesättigte Säure und in das damit isomere Lacton über.



Die vorstehende Constitution der ungesättigten Säure ist wahrscheinlich, jedoch nicht endgültig festgestellt. Wir wollen sie deshalb bis zur Entscheidung Isoheptylensäure nennen.



Das Lacton erweist sich als ein Dimethylvalerolacton.

Isoheptylensaure Salze.

$C_7 H_{11} O_2 M$.

Isoheptylensaures Baryum.

Die wässrige Säurelösung wurde mit kohlensaurem Baryum in der Kälte neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Nach einiger Zeit schied sich an der Oberfläche eine Decke von kleinen Salzschuppen ab, welche sich beim Erkalten nicht wieder lösten.

Die von den ausgeschiedenen Teilen abfiltrirte Lösung ergab unter dem Exsiccator kleine zusammenhängende Nadelgruppen. Ihr Gewicht blieb bei 100° constant.

0,2468 g des lufttrockenen Salzes ergaben 0,2335 $Ba SO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_7 H_{11} O_2)_2 Ba$	
Ba 35,03	35,25

Isoheptylensaures Calcium.

Das Salz wurde durch Schütteln einer Säurelösung mit kohlensaurem Calcium gewonnen.

Das Filtrat zeigte beim Abdampfen sowohl an der Oberfläche der Flüssigkeit wie auf dem Boden des Gefässes nadelartige Ausscheidungen, die sich beim Erkalten anfangs vollständig, später nur noch teilweise lösten.

In der filtrirten Lösung bildeten sich unter dem Exsiccator Rosetten von wasserhellen Prismen, die sich noch in der Mutterlauge alsbald trübten und undurchsichtig wurden.

0,2740 g verloren bei 100° 0,0225 Wasser und ergaben 0,1170 Ca SO_4.

	Berechnet für: $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$	Gefunden:
Ca	13,61	13,76
$1^1/_2 H_2O$	8,41	8,21

Isoheptylensaures Silber.

Das Salz fiel durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Baryumsalzes als weisser, sehr voluminöser Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit warmem Wasser löste es sich in siedendem Wasser ziemlich leicht auf und schied sich schon bei einer von 100° wenig entfernten Temperatur in Wolken von feinen Nadeln ab.

Gegen Licht ist es empfindlich. Bei 100° getrocknet zersetzt es sich.

Zur Analyse wurde das Salz bei 60—70° getrocknet.

I. 0,2254 gaben 0,1040 Ag.

II. 0,2604 „ 0,3393 CO_2 und 0,1185 H_2O.

Berechnet für: $C_7 H_{11} O_2 Ag$	Gefunden
C 35,74	35,53
H 4,68	5,01
Ag 45,95	46,14

Das Dimethylvalerolacton wurde bei der Destillation der Isopropylparaconsäure nur in ganz geringer Menge erhalten. Zur Erzielung einer reichlichen Ausbeute waren deshalb die zwei üblichen Wege einzuschlagen: Darstellung des Bromwasserstoffadditionsproductes der ungesättigten Säure und Zersetzung desselben, sowie Behandlung der ungesättigten Säure mit Schwefelsäure.

Bromwasserstoffadditionsproduct der Isopropylisocroton-Säure.

Gleiche Volumina der Säure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wurden in einem Stöpselcylinder zusammengebracht (unter Abkühlung), worauf sofort klare Lösung erfolgte. Nach viertelstündigem Stehen schied sich plötzlich das Bromwasserstoffadditionsproduct als oben aufschwimmendes Oel ab, welches bei längerem Stehen nicht wieder gelöst wurde. Dasselbe ward abgehoben und unter den Exsiccator neben Kalihydrat und Schwefelsäure gestellt.

Constantes Gewicht konnte bei drei verschiedenen Versuchen trotz längeren Stehens nie erreicht werden; auch blieb der gefundene Bromgehalt hinter dem berechneten nicht unerheblich zurück. Zur Analyse wurden die Producte von 3 Darstellungen verwandt.

I.	0,3353 g	lieferten	0,2635 Ag Br
II.	0,3402	„	0,2489 „
III.	0,2807	„	0,2067 „
	0,4075	„	0,3012 „

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_7 H_{13} Br O_2$	I.	II.	III.
Br 38,27	33,44	33,13	31,33—31,45

Das Bromwasserstoffadditionsproduct wurde mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und erwärmt. Nach längerem Kochen am Rückflusskühler trat jedoch erst vollständige Lösung ein.

Die erkaltete Lösung wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und wiederum mit Aether das nunmehr isolirte Lacton extrahirt. Es wurde als schwachgelb gefärbtes Oel, 40—50% der angewandten Säure, erhalten.

Neben dem Lacton wurde noch eine Quantität Isoheptylensäure zurückgewonnen.

Verhalten der Isoheptylensäure gegen verdünnte Schwefelsäure.

Die Säure wurde mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4: 1 Vol. H_2O) zusammengebracht und gelinde erwärmt. Die ganze Flüssigkeit färbte sich zwar alsbald dunkelrot, die oben aufschwimmende Säureschicht löste sich jedoch trotz längeren Kochens am Rückflusskühler nicht vollständig.

Es wurde daher der Versuch unterbrochen, die Flüssigkeitsmenge mit dem mehrfachen Volumen Wasser einmal aufgekocht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des Aethers wurde mit etwas Wasser und kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und wiederum mit Aether extrahirt. Das Lacton blieb nach dem Verdunsten des Aethers als schwach gefärbtes Oel zurück.

Die Menge des Lactons war ungefähr 70—80% der angewandten Säure, weshalb in der Folge diese Methode allein zu seiner Darstellung angewandt wurde.

Dimethylvalerolacton.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Lacton wurde mit etwas kohlensaurem Kalium entwässert und destillirt. Sein Siedepunkt wurde constant bei 224—225° (uncorrigirt) gefunden.

0,1550 g lieferten 0,3732 CO_2 und 0,1332 H_2O.

Berechnet für: $C_7 H_{12} O_2$	Gefunden:
C 65,62	65,66
H 9,38	9,54

Es stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel dar, das bei —20° noch nicht erstarrt. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es löst sich in ca. 35 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur; diese Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird bei höherer Temperatur wieder klar.

Salze der Oxysäure.

Dimethyloxyvaleriansaures Baryum.

Das Lacton wurde mit Barytwasser eine Zeit lang am Rückflusskühler gekocht und das überschüssige Barythydrat durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat schied, in den Exsiccator gestellt, keine Krystalle ab, sondern es blieb schliesslich eine schwachgelb gefärbte gummiähnliche Masse zurück. Diese löste sich leicht in heissem absolutem Alkohol und blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine feste krustenartige Schicht zurück.

0,2307 g ergaben 0,1255 $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_7 H_{13} O_3)^2 Ba$	Gefunden:
Ba 32,08	31,98

Dimethyloxyvaleriansaures Silber.

Eine concentrirte Lösung des Baryumsalzes gab mit salpetersaurem Silber versetzt einen weissen Niederschlag, der mit heissem Wasser ausgewaschen zur Analyse verwandt wurde.

0,1802 g gaben 0,0772 Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_{13} O_3 Ag$	
42,68	42,83

In siedendem Wasser ist das Salz nur sehr wenig löslich, krystallisirt beim Erkalten nicht aus und bleibt unter den Exsiccator gestellt schliesslich in stark zersetztem Zustande zurück.

Das Salz ist sehr empfindlich gegen das Licht und wird durch längeres Kochen mit Wasser geschwärzt.

Oxysäure.

Zur Darstellung derselben wurde die Lösung ihres Baryumsalzes in der Kälte mit einer unzureichenden Menge Salzsäure versetzt und direct mit Aether ausgeschüttelt. Nach freiwilliger Verdunstung des Aethers hinterblieb ein nicht erstarrendes Oel, welches mit kohlensaurem Kalium behandelt Lacton abschied. Die Oxysäure ist also in freiem Zustande nicht beständig.

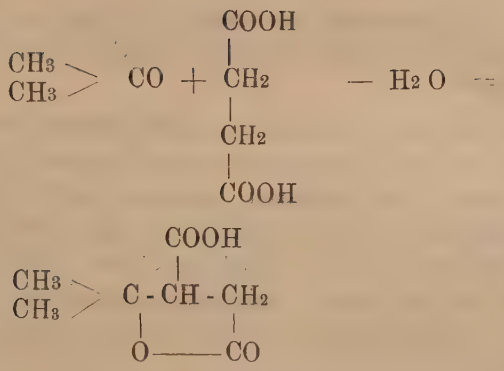
Versuche über die Einwirkung von Ketonen auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Nachdem die allgemeine Gültigkeit der Perkinschen Reaction für die Klasse der Aldehyde im Universitätslaboratorium zu Strassburg durch den Versuch entschieden war und die dabei stattfindenden Prozesse durch Fittig eine mit den Thatsachen vollständig übereinstimmende Erklärung gefunden hatten, lag die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die Ketone ein gleiches Verhalten wie die Aldehyde zeigen könnten. Ist doch die Entstehungsart beider Körper aus den Alkoholen eine gleiche und manche Reaction übereinstimmend.

Auf Veranlassung von Prof. Fittig unternahm ich es deshalb, Aceton und Acetophenon auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid einwirken zu lassen.

Aceton wurde deshalb gewählt, weil bei seiner Condensation mit Bernsteinsäure nach Analogie der Aldehyde die schon bekannte Terebinsäure entstehen musste, welche von Frost[1]) durch Barythydrat in Aceton und Bernsteinsäure gespalten und in ihrer Constitution klar gelegt war. Die Condensation wurde unter Abspaltung von Wasser folgendermassen gedacht:

[1]) Inaug.-Dissert. p. 17 u. 18.



Die Anregung zu den Versuchen mit Acetophenon gab der Umstand, dass gerade die Aldehyde der aromatischen Reihe eine besonders ausgezeichnete Reactionsfähigkeit bewiesen hatten und diese Thatsache auch für die Ketone möglicher Weise Geltung haben konnte.

Gleiche Molecüle wasserfreies Aceton, bei 140—150° getrocknetes bernsteinsaures Natrium und Essigsäureanhydrid wurden in zugeschmolzenen Röhren bei 100, 120, 130, 150 und 180° ca. 40 Stunden erhitzt. In allen Fällen war der Röhreninhalt schliesslich fest und der Temperatur entsprechend mehr oder weniger braun gefärbt. Beim Oeffnen der Röhren war ein ziemlich bedeutender Druck zu beobachten.

Zur Untersuchung des Röhreninhalts wurde derselbe in heissem Wasser aufgenommen und das Aceton sowie der grösste Teil der Essigsäure abdestillirt.

In dem Destillate war neben Essigsäure keine etwa mit den Wasserdämpfen flüchtige Säure nachzuweisen.

Die bei der Destillation zurückgebliebene braun gefärbte und mit harzigen Materien bedeckte Flüssigkeit wurde von letzteren getrennt, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt, um die noch gelösten indifferenten Körper zu entfernen. Hierauf wurden die sauren Producte durch Salzsäure frei gemacht und mit Aether extrahirt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers und Verdampfen der Essigsäure auf dem Wasserbade blieb eine noch etwas braun gefärbte Krystallmasse zurück, die durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk in das Calciumsalz verwandelt, sich lediglich als Bernsteinsäure erwies.

Da befürchtet wurde, dass wegen der geringen Löslichkeit der Terebinsäure in Aether letztere neben Bernsteinsäure von Aether in nicht erheblichem Maasse aufgenommen würde, kam eine zweite Untersuchungsmethode zur Anwendung. Die anfangs wie oben behandelte und mit Salzsäure versetzte Lösung der Natriumsalze wurde zur Trockene verdampft, die Salzsäure völlig verjagt und mit 95 prozentigem Alkohol ausgezogen, welcher das Kochsalz ungelöst liess. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der feste Säurerückstand gleichfalls in das Calciumsalz übergeführt. Nur Bernsteinsäure wurde vorgefunden.

Parallel den Versuchen mit Aceton wurden solche unter ganz gleichen Bedingungen mit Acetophenon angestellt. Der Röhreninhalt war hier stets dunkler, die Menge der harzigen Producte bedeutender.

Aber auch in diesem Falle konnte kein Condensationsproduct zwischen dem Keton und der Bernsteinsäure nachgewiesen werden.

Die Condensation von Bersteinsäure und Aceton zu Terebinsäure wurde schliesslich noch durch Sättigen einer Lösung von Bernsteinsäure in Aceton mit getrocknetem Chlorwasserstoffgas versucht. Anregung dazu gaben die Versuche Baeyers[1]) welcher auf diese Weise die Condensationsproducte Phoron und Mesityloxyd des Acetons herstellte.

Es wurden gleiche Molecüle Bernsteinsäure und Aceton zusammengebracht, sodann im Uebrigen genau nach den Angaben von Baeyer verfahren. Bei Untersuchung der Producte wurden jedoch nur unveränderte Bernsteinsäure und die oben genannten Condensationsproducte des Acetons erhalten.

[1]) Ann. 140 p. 297.

Lebenslauf.

Als Sohn des Postdirectors Zanner wurde ich, Adolf Zanner, am 3. September 1861 zu Limburg a. d. Lahn geboren. Nach Absolvirung des dortigen Realprogymnasiums erwarb ich mir am Realgymnasium zu Cassel das Zeugniss der Reife als Externer. Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften und bezog die Universitäten Leipzig, Greifswald und Strassburg. S—S 82 bestand ich zu Greifswald das Examen pro facultate docendi.

Lehrer waren mir folgende Herren Professoren und Docenten: Hankel, Kolbe, Leuckart, v. Meyer, Schenk, Stohmann, Weddige, Wiedemann I., Zirkel und Zöllner in **Leipzig**; Baier, Baumstark, v. Feilitzsch, Gerstäcker, Limpricht, Minnigerode, Münter, Scholz, Schuppe, Schwanert und Varnhagen in **Greifswald**;
de Bary, Fittig, Kundt und Zacharias in **Strassburg.**

Meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Limburg, Buchdruckerei Gebr. Goerlach.